

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 954**

51 Int. Cl.:

C25D 11/08 (2006.01)

C25D 11/10 (2006.01)

C25D 11/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2019** **E 19187128 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2022** **EP 3597795**

54 Título: **Método de anodización para la protección contra la corrosión de elementos de aluminio o de aleación de aluminio utilizados en la estructura de una aeronave**

30 Prioridad:

18.07.2018 IT 201800007314

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.02.2023

73 Titular/es:

**LEONARDO S.P.A. (100.0%)
Piazza Monte Grappa 4
00195 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**ADDIVINOLA, BRUNO;
PASTORE, STEFANO;
ALBOLINO, AUGUSTO;
CILIBERTO, ANTONIO;
CUTILLO, LUCIA y
GALLO, GIUSEPPE STEFANO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 933 954 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de anodización para la protección contra la corrosión de elementos de aluminio o de aleación de aluminio utilizados en la estructura de una aeronave

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud de patente reivindica la prioridad de la solicitud de patente italiana n.º 102018000007314 presentada el 18 de julio de 2018.

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de anodización para la protección contra la corrosión de elementos de aluminio o de aleación de aluminio utilizados en la estructura de una aeronave.

Antecedentes de la invención

Como se sabe, para proteger elementos de aluminio o aleaciones de aluminio utilizados en la estructura de una aeronave, se han desarrollado métodos de anodización para proporcionar una capa protectora delgada (unos pocos micrómetros) de óxido de metal, que protege el aluminio/aleación de aluminio subyacente de la corrosión. Esta capa de óxido metálico también facilita el posterior pintado de las estructuras de la aeronave y también aumenta la resistencia eléctrica superficial de la estructura de la aeronave.

Normalmente, los procesos de anodización conocidos comprenden una pluralidad de etapas, que incluyen:

- a) someter el elemento a una etapa de desengrasado mediante un baño alcalino para eliminar los elementos contaminantes, como por ejemplo aceites, grasas, lubricantes, capas protectoras, polvos y residuos en general y a continuación someterlo a un primer lavado en agua;
- b) someter el elemento a una etapa de decapado ácido. A continuación, extraer el elemento de la solución ácida y someter el elemento a un posterior lavado en agua. Esta etapa contribuye a la eliminación del óxido natural, óxidos térmicos, rastros de materiales depositados como resultado del procesamiento mecánico, arañazos, decoloraciones, corrosión leve;
- c) someter el elemento lavado a una etapa posterior de tratamiento electroquímico sumergiendo el elemento en una solución de ácido crómico (usando cromo con un número de oxidación de +6, cromo hexavalente) y aplicando un potencial eléctrico a este elemento;
- d) someter el elemento a un segundo lavado posterior en agua;
- e) sumergir el elemento en un baño en el que hay una solución de un compuesto de cromo con un número de oxidación de +6 (cromo hexavalente), para realizar una etapa de sellado posterior a la anodización;
- f) extraer el elemento del baño de la etapa e) y someterlo a un tercer lavado final.

Este método utiliza compuestos muy peligrosos, como H_2CrO_4 , comúnmente llamado ácido crómico donde el cromo tiene un número de oxidación de +6; es una especie altamente oxidante. La reacción química que se produce es la siguiente: Reacción electroquímica en el ánodo:



Reacción electroquímica en el cátodo:



Reacción de anodización resultante:



El cromato de aluminio también se formará de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Además, tomando como base pruebas experimentales y epidemiológicas, el cromo con un número de oxidación de +6 (cromo hexavalente) ha sido clasificado por el IARC como carcinógeno humano (Clase I).

En cuanto a los efectos sobre la salud, varios estudios han demostrado que la exposición al cromo hexavalente es una de las posibles causas del cáncer de pulmón, ya que es mutagénico y cancerígeno. De hecho, el sistema respiratorio es el blanco principal de la acción tóxica y cancerígena, y la exposición ocupacional aguda y crónica se produce sobre todo por absorción por inhalación. La toxicidad de la forma hexavalente a nivel intracelular se manifiesta sobre todo con las numerosas alteraciones moleculares y estructurales provocadas por las formas

inestable [Cr(V) y Cr(IV)] y estable [Cr(III)] resultantes del proceso de reducción.

El documento US2015020925 describe un método para el tratamiento superficial de un aluminio, magnesio o una de sus aleaciones, para proteger la pieza de la corrosión. El método consiste en sumergir la pieza consecutivamente en los dos baños siguientes:

- primer baño acuoso a bajas temperaturas que contiene una sal metálica inhibidora de la corrosión y un compuesto oxidante para formar un revestimiento de conversión en la superficie de la pieza que contiene óxidos, hidróxidos y fluoruros a base de Zirconio/Cromo;
- un segundo baño acuoso, mantenido a una temperatura inferior a 80 °C y que contiene un compuesto oxidante y un inhibidor de la corrosión de sales de tierras raras. Debido a la presencia de peróxido de hidrógeno, se obtiene la oxidación del cromo de la forma trivalente a hexavalente y la formación de cromatos.

El método se puede realizar para la conversión química de aluminio o sus aleaciones y magnesio o sus aleaciones, en piezas que no han sido tratadas previamente o después de anodizar la pieza para sellar la capa anódica.

El documento US2015020925 describe el desengrasado alcalino, el posterior decapado ácido y una etapa de anodización de una pieza de metal con un baño que comprende ácido sulfúrico y ácido tartárico. Al final de una etapa de anodización, se realiza una etapa de sellado en la pieza metálica utilizando una solución de cromo trivalente y zirconio.

El documento WO03040437A1 divulga un tratamiento posterior a la anodización en donde se utiliza una solución acuosa ácida que tiene un pH que varía de aproximadamente 2,5 a 4,5 y que contiene sales de cromo trivalente, hexafluorozirconatos de metales alcalinos, un compuesto fluorado de metal alcalino, p. ej. fluoroboratos y/o fluorosilicatos.

Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar un método que no utilice materiales tóxicos/cancerígenos y que permita la formación de una capa de óxido que proporcione una buena protección al aluminio/aleación de aluminio subyacente.

Sumario de la invención

El objeto anterior se logra mediante la presente invención en la medida en que se refiere a un método de anodización para la protección contra la corrosión de un elemento de aluminio o aleación de aluminio utilizado en la estructura de una aeronave, **que comprende** las siguientes etapas:

- a) someter el elemento a una etapa de desengrasado mediante un baño alcalino (bloque 100) para la eliminación de elementos contaminantes;
- b) someter el elemento a un primer lavado posterior en agua (bloque 110);
- c) someter el elemento a una etapa de decapado ácido (120) sumergiendo el elemento en una solución ácida y a continuación extraer el elemento de la solución ácida y someter el elemento a un posterior lavado en agua;
- d) someter el elemento lavado a una etapa de tratamiento electroquímico posterior en un tanque (140) sumergiendo el elemento en una solución de ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) y aplicando un potencial eléctrico a dicho elemento;
- e) someter el elemento a un segundo lavado posterior en agua (150);
- f) sumergir (bloque 170) el elemento en un baño en el que hay una solución de cromo, con un número de oxidación de +3 e iones de circonio y fluoruros, para realizar una etapa de sellado posterior a la anodización;
- g) extraer el elemento del baño de la etapa f) y someterlo a un tercer lavado final en agua y una posterior inmersión en un tanque de agua hirviendo, lo que proporciona una segunda etapa de sellado y a continuación secar el elemento (bloque 180).

Breve descripción de los dibujos

La invención se ilustrará ahora con referencia a las figuras adjuntas en donde:

- La figura 1 representa una realización no limitativa que muestra las etapas principales del método de acuerdo con la presente invención; y
- La Figura 2 especifica una etapa del método de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Con referencia a la Figura 1, el método de anodización para la protección contra la corrosión de un elemento de aluminio o aleación de aluminio utilizado en la estructura de una aeronave **comprende** las siguientes etapas:

- a) someter el elemento a una etapa de desengrasado mediante un baño alcalino (bloque 100) para la eliminación de elementos contaminantes, como por ejemplo aceites, grasas, lubricantes, capas protectoras, polvos y

residuos en general. Normalmente, la etapa a) se lleva a cabo sumergiendo el elemento en el baño alcalino durante un intervalo de tiempo de 10 a 20 minutos. Normalmente, el baño alcalino tiene una temperatura de aproximadamente 55 ± 5 grados centígrados.

b) someter el elemento a un primer lavado posterior en agua (bloque 110). Normalmente, la etapa b) se lleva a cabo con agua durante un tiempo que varía de 2 a 5 minutos a una temperatura inferior a 35 grados centígrados.

c) someter el elemento a una etapa de decapado ácido (bloque 120) sumergiendo el elemento durante aproximadamente 5-10 minutos en una solución ácida a base de sulfato férrico y una mezcla de ácidos mantenida a una temperatura comprendida entre 20 °C y 40 °C y a continuación extraer el elemento de la solución ácida y someter el elemento a un lavado posterior en agua (bloque 130 después del bloque 120) durante 4 - 10 minutos a temperatura ambiente y evaluar la película de agua. El control evaluando la película de agua sobre la superficie de la pieza durante el enjuague asegura la eficacia del pretratamiento. La etapa c) contribuye a la eliminación del óxido natural, óxidos térmicos, rastros de materiales depositados como resultado del procesamiento mecánico, arañazos, decoloraciones, corrosión leve;

d) someter el elemento lavado a una etapa de tratamiento electroquímico posterior en un tanque (bloque 140) sumergiendo el elemento en una solución de ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) y aplicando un potencial eléctrico, en donde el elemento de aluminio/aleación de aluminio se comporta como el ánodo (polo positivo) mientras que el electrodo negativo (o cátodo) está representado por el tanque. La etapa d) se lleva a cabo con una solución que tiene una temperatura comprendida entre 36 y 39 grados centígrados. La concentración típica de ácido tartárico es de 72-88 g/l y la de ácido sulfúrico es de 36-44 g/l.

La reacción química que ocurre en la etapa d) es la siguiente:

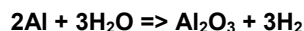
Reacción electroquímica en el ánodo:



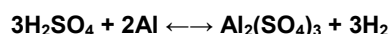
Reacción electroquímica en el cátodo:



Reacción de anodización resultante:



El sulfato de aluminio, que contribuye a la protección del metal/aleación de metal subyacente, también se formará de acuerdo con el siguiente mecanismo:



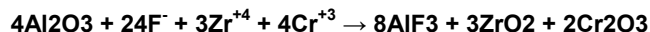
La etapa d) generalmente se realiza utilizando los siguientes parámetros (consulte la Figura 2):

- aplicar sobre el elemento el voltaje en el minuto siguiente a la inmersión del elemento en la solución;
- aplicar posteriormente y sin interrupción sobre el elemento un voltaje creciente con una rampa no superior a 3 voltios por minuto;
- aplicar posteriormente y sin interrupción sobre el elemento un voltaje constante (aproximadamente 14 voltios) durante aproximadamente 20 minutos, y después;
- reducir gradualmente el voltaje aplicado hasta un valor nulo en aproximadamente un minuto;
- retirar el elemento de la solución en los 3 minutos siguientes al corte de voltaje

e) someter el elemento a un segundo lavado posterior en agua (bloque 150). Normalmente, la etapa e) **comprende** una etapa de enjuague opcional por inmersión en agua industrial (bloque 150a) a temperatura ambiente y una etapa de enjuague posterior por inmersión en agua purificada a temperatura ambiente (bloque 150b). Posteriormente, el elemento lavado se somete a inspección visual por parte de un operador (bloque 160) y, si se cumple esta etapa, se realiza la siguiente etapa:

f) sumergir (bloque 170) el elemento en un baño en el que hay cromo, con un número de oxidación de +3, iones de circonio y fluoruros (resultantes de sales y fluorozirconatos/silicatos), para realizar una primera etapa de sellado posterior a la anodización;

La reacción química que se produce es la siguiente:



Normalmente, el tiempo de inmersión en la etapa f) está comprendido entre 2 y 20 minutos. Se sugiere un tiempo comprendido entre 2 y 3 minutos.

g) extraer el elemento del baño de la etapa f) y someterlo a un tercer lavado final y posterior inmersión en un tanque de agua hirviendo (temperatura comprendida entre 95 y 100 grados centígrados, oscilando el pH de 4,5 a 7, durante aproximadamente 30 minutos), lo que proporciona una segunda etapa de sellado, de acuerdo con la siguiente reacción:

5



Lo que da como resultado un aumento de volumen, que es responsable del "relleno" de los poros del óxido anódico. La reducción de la porosidad resultante de la hidratación de la alúmina reduce drásticamente la capacidad de adsorción, haciendo que la superficie sea insensible a las huellas dactilares, manchas de color y grasa, y dotando al óxido de una mayor resistencia a la corrosión. Para lograr la reacción anterior y obtener AlO (OH) (óxido de hidróxido de aluminio), la temperatura tiene una influencia fundamental. Si de hecho la temperatura fuera más baja que la señalada anteriormente, se crearía una capa de hidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ con diferentes características y con un porcentaje de hidratación del óxido que no garantizaría la misma resistencia a la corrosión.

10

15

Secado del elemento (bloque 180). Normalmente, el secado se puede llevar a cabo en un ambiente libre de polvo, por ejemplo un horno que alcance una temperatura entre 45 y 65 grados centígrados durante al menos 20 minutos.

20

Entre la etapa b) y la etapa d) también se pueden llevar a cabo las siguientes etapas adicionales, opcionales a la etapa c), que se lleva a cabo de todos modos:

25

ataque químico alcalino rápido (bloque 200) con una solución a base de sosa cáustica para preparar/activar las superficies de aluminio/aleación de aluminio para el tratamiento electroquímico en la etapa d). Normalmente, esta etapa se lleva a cabo sumergiendo el elemento en una solución alcalina que tiene una temperatura de aproximadamente 60 grados durante 30-60 segundos; y desoxidado y enjuagado de aluminio (bloque 210). Normalmente, esta etapa de limpieza del ennegrecimiento debido al baño alcalino anterior se realiza sumergiendo el elemento en una solución limpiadora (a base de sulfato férrico y una mezcla de ácidos) a temperatura ambiente (aproximadamente 25 grados) durante 5-10 minutos.

30

De la descripción anterior se desprende que el método de la presente invención, en particular el sellado (etapa f), no utiliza compuestos altamente tóxicos, y en particular cancerígenos, como el cromo con un número de oxidación de +6. La capa de óxido sellada tiene un espesor sensiblemente constante de unos pocos micrómetros (normalmente de 2 a 7 micrómetros) y buenas características de adherencia. Por lo tanto, los elementos están eficazmente protegidos contra la corrosión.

35

El solicitante realizó una serie de pruebas de fatiga mecánica en muestras sometidas al método de la presente invención. Las pruebas se realizaron sobre probetas cilíndricas tratadas de acuerdo con el método de la presente invención conforme a la norma EN6072 prevista en el campo aeronáutico. Los resultados se representaron en una curva de Wohler a varios niveles de carga.

40

Al comparar los datos, se demostró por tanto que el tratamiento de acuerdo con el presente método no altera la resistencia a la fatiga de la muestra, que cumple con las directivas aeronáuticas CS 25.571. En las pruebas de corrosión, las cuales se llevaron a cabo en una cámara de niebla salina conforme a la norma ASTM B 117, también se obtuvieron buenos resultados. En este caso, se utilizó una cámara de niebla salina, que era capaz de proporcionar un ambiente salino controlado alimentado por una solución salina de NaCl al 5 %. Las pruebas de permanencia en niebla salina durante 336 horas fueron superadas brillantemente.

45

50

También se realizaron pruebas de adherencia de la pintura a los elementos tratados de acuerdo con el método de la presente invención. Estas pruebas se llevaron a cabo de acuerdo con la norma ISO 2409 después de una inmersión en agua desmineralizada a 23 grados centígrados durante 14 días. La prueba consiste en cuadrar, después de la inmersión en agua, la capa de pintura con un cortador de seis hojas, disponiendo y presionando una capa de cinta contra la pintura cuadrada y luego arrancando la cinta rápidamente. Las pruebas dieron un resultado positivo, con un desprendimiento de la pintura de recubrimiento inferior al 5 %.

REIVINDICACIONES

1. Un método de anodización para la protección contra la corrosión de un elemento de aluminio o aleación de aluminio utilizado en la estructura de una aeronave, **que comprende** las siguientes etapas:

- a) someter el elemento a una etapa de desengrasado mediante baño alcalino (100) para la eliminación de elementos contaminantes;
- b) someter el elemento a un primer lavado posterior en agua (110);
- c) someter el elemento a una etapa de decapado ácido (120) sumergiendo el elemento en una solución ácida y a continuación extraer el elemento de la solución ácida y someter el elemento a un posterior lavado en agua;
- d) someter el elemento lavado a una etapa de anodización posterior en un tanque (140) sumergiendo el elemento en una solución de ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) y aplicando un potencial eléctrico a dicho elemento que actúa como ánodo;
- e) someter el elemento a un segundo lavado posterior en agua (150);
- f) sumergir (170) el elemento en un baño en el que hay una solución de cromo, con un número de oxidación de +3 e iones de circonio y fluoruros, para realizar una etapa de sellado posterior a la anodización;
- g) extraer el elemento del baño de la etapa f) y someterlo a un tercer lavado final en agua y posterior inmersión en un tanque de agua que tiene una temperatura comprendida entre 95 ° y 100 °, que proporciona una segunda etapa de sellado, y a continuación secar el elemento (180).

2. El método de anodización como se define en la reivindicación 1, en donde la etapa c) se lleva a cabo sumergiendo el elemento en un baño ácido durante un intervalo de tiempo de 5 a 10 minutos.

3. El método de anodización como se define en la reivindicación 1 o 2, en donde la etapa c) se lleva a cabo sumergiendo el elemento en un baño ácido que tiene una temperatura de 20 °C a 40 °C.

4. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa d) está configurada para realizar las siguientes reacciones químicas:

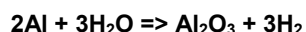
Reacción electroquímica en el ánodo:



Reacción electroquímica en el cátodo:



Reacción de anodización resultante:



5. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa d) se lleva a cabo usando los siguientes parámetros:

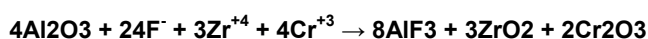
- aplicar sobre el elemento el voltaje en el minuto siguiente a la inmersión del elemento en la solución;
- aplicar posteriormente sobre el elemento un voltaje creciente con una rampa no superior a 3 voltios por minuto;
- aplicar posteriormente y sin interrupción sobre el elemento un voltaje constante durante aproximadamente 20 minutos, y después;
- reducir posteriormente gradualmente el voltaje aplicado hasta un valor nulo;
- retirar por último el elemento de la solución en los 3 minutos siguientes al corte de voltaje.

6. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa d) se lleva a cabo utilizando una solución que tiene una temperatura que varía entre 36 °C y 39 °C.

7. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa g) se lleva a cabo en un tanque de agua hirviendo con una temperatura superior a 95 °C y un pH que varía entre 4,5 y 7 durante aproximadamente 30 minutos.

8. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa d) la concentración de ácido tartárico es de 72-88 g/l y la concentración de ácido sulfúrico es de 36-44 g/l.

9. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa f) realiza las siguientes reacciones químicas:



10. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde entre la etapa b) y la etapa d) también se llevan a cabo las siguientes etapas adicionales:

5 ataque químico alcalino (200) con el fin de preparar/activar las superficies de aluminio/aleación de aluminio para el tratamiento electroquímico en la etapa d); y
desoxidado y enjuagado del aluminio/aleación de aluminio (210).

11. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha agua hirviendo tiene un pH que varía entre 4,5 y 7.

10 12. El método de anodización como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichos fluoruros resultan de sales y fluorozirconatos/silicatos.

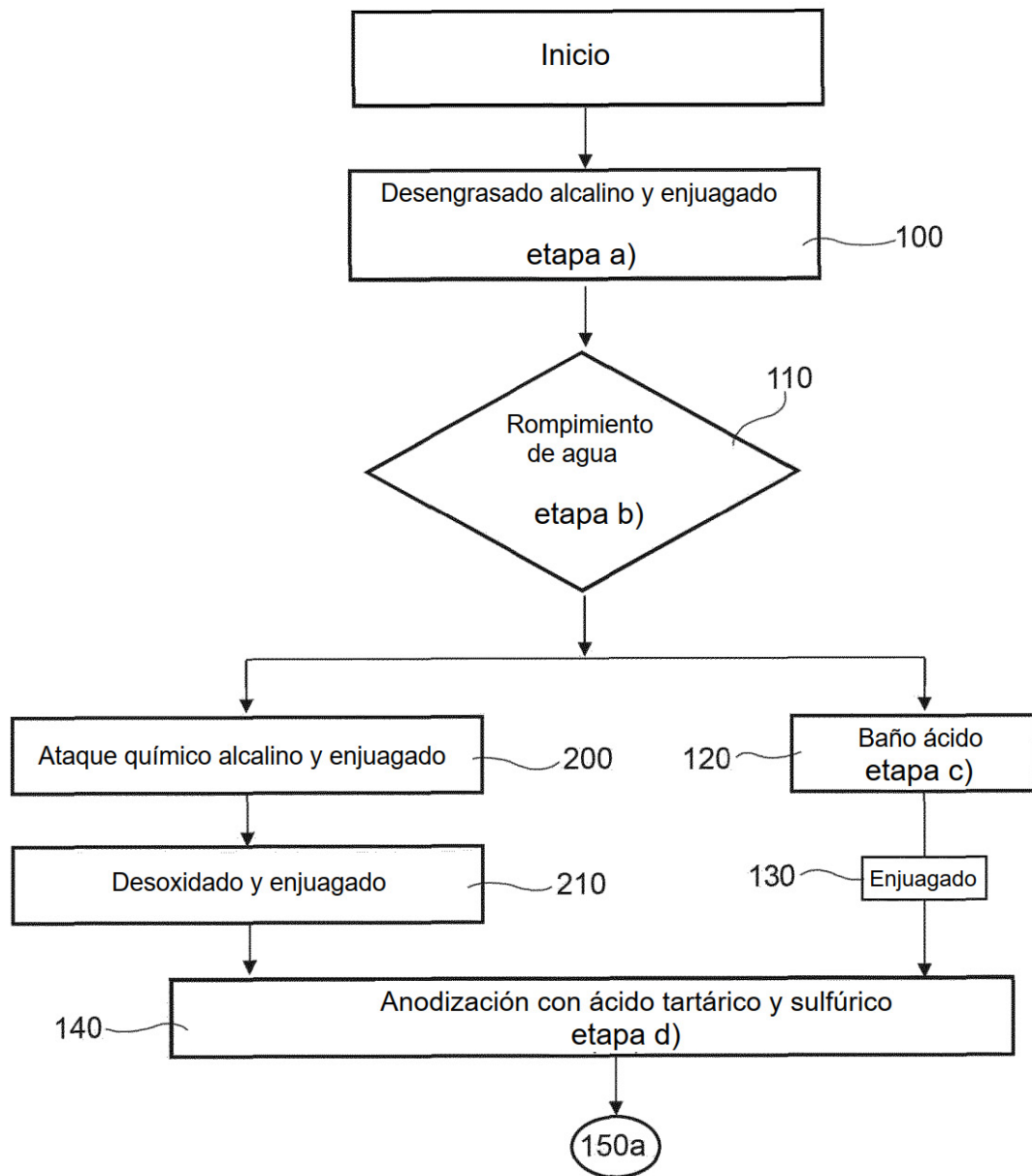


FIG. 1

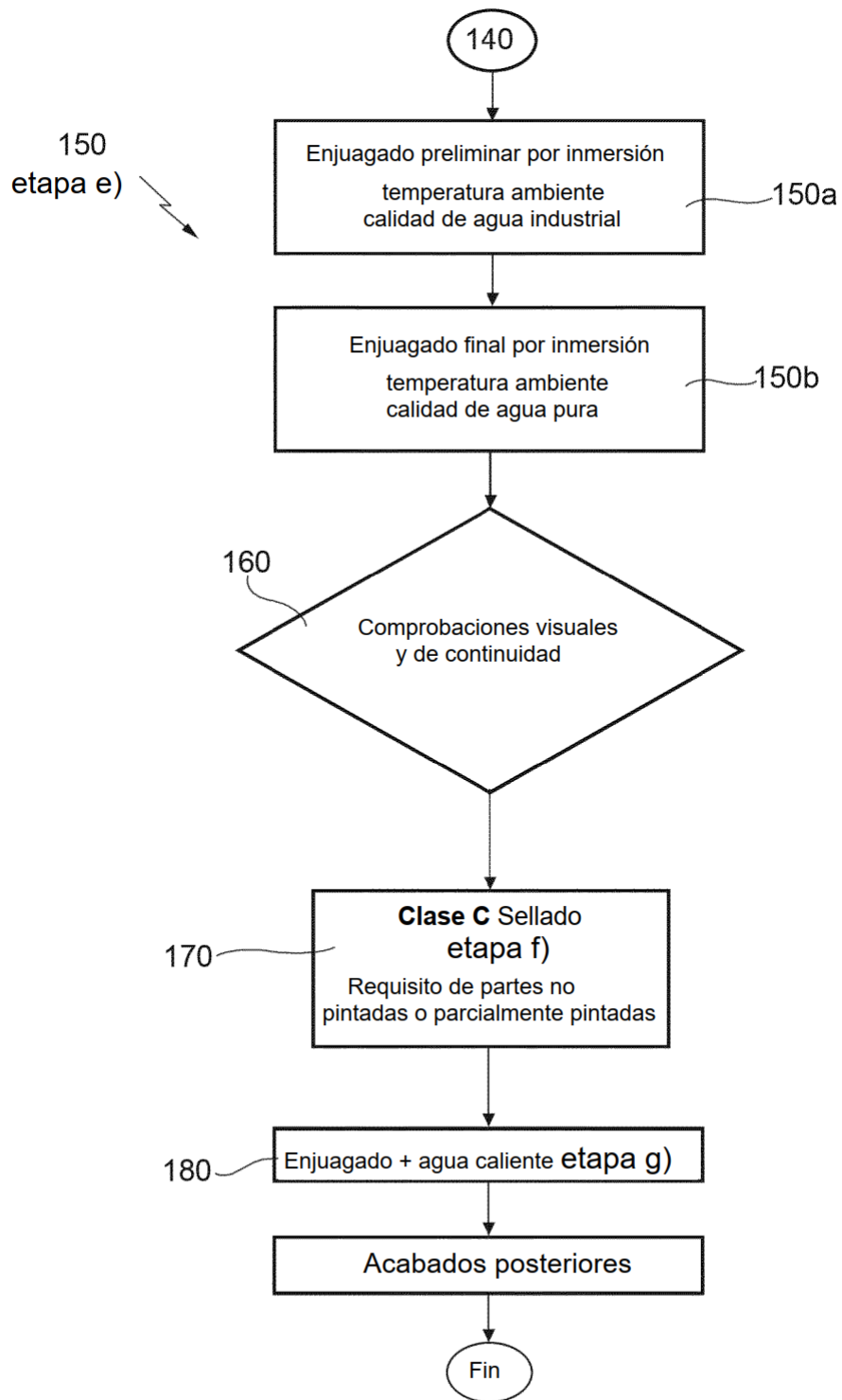


FIG. 1

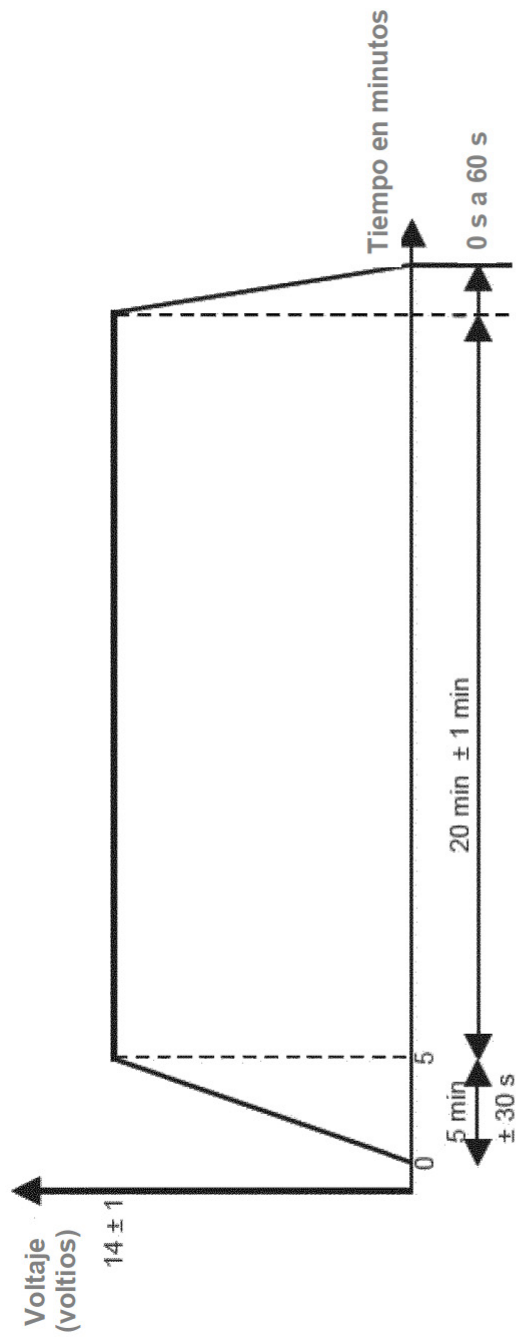


Gráfico: ciclo electrolítico anodizante

FIG. 2